

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-207183

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 27/053

Z A B

B 0 1 J 27/053

Z A B A

B 0 1 D 53/94

27/055

A

B 0 1 J 23/63

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

27/055

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-324225

(22) 出願日

平成9年(1997)11月26日

(31) 優先権主張番号

特願平9-319742

(32) 優先日

平9(1997)11月20日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(71) 出願人 000104607

株式会社キャタラー

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 山本 真里

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地

ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン

ター内

(74) 代理人 弁理士 吉田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 低温(200~400℃)での活性を高めるべくパラジウムを用いた場合において、高温耐久後の触媒活性が低下することを抑制し、優れた触媒性能を持つ排気ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒において、耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含ませた。好ましくは、上記硫酸塩として、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸セシウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸イットリウム、および硫酸ランタンからなる群より少なくとも1つが選ばれる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含むこと特徴とする、排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記硫酸塩は、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸セシウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸イットリウム、および硫酸ランタンからなる群より少なくとも 1 つが選ばれる、請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記耐熱性無機酸化物には、少なくともその一部に貴金属が担持されている、請求項 1 または 2 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上記貴金属は、白金および／またはロジウムである、請求項 3 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式【化 1】



および／または、

【化 2】



で表され、

R は希土類金属を表し、 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 0.9$ 、 $0.15 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$  である、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 上記耐熱性無機酸化物担体は、ジルコニウム系酸化物および／またはジルコニウム系複合酸化物である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、および炭化水素 ( $\text{HC}$ ) などを効率よく浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】排気ガスから上記有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、 $\text{NO}_x$  から  $\text{N}_2$  への還元反応、あるいは  $\text{CO}$  から  $\text{CO}_2$  および  $\text{HC}$  から  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  への酸化反応の触媒として作用するものである。

【0003】ところで、自動車用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下からより内燃機関に近いマニファタ位置に搭載される傾向にある。そのため、上記三元触媒は、実用的には、例えば 9

00℃以上（場合によっては 1000℃以上）の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い触媒活性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、上記内燃機関が十分に暖気されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような事情から、低温での触媒活性を向上させるためにパラジウムを含んだ排気ガス浄化用触媒が使用されている。ところが、パラジウムは、ガス変動下での排気ガス浄化率や、リッチ雰囲気下での  $\text{NO}_x$  の浄化率が低いといった欠点を有する。リッチ雰囲気下での  $\text{NO}_x$  の浄化率が低いのは、排気ガスの成分の一つである炭化水素によってパラジウムの表面が被毒されるためである。

【0005】このような不具合は、アルカリ土類金属を排気ガス浄化用触媒に添加することによって防止することができるが、アルカリ土類金属を炭酸塩や酢酸塩として添加した場合には、これらの添加物が高温時に他の触媒成分と複合酸化物を形成してしまうので、被毒の抑制効果を十分に得られなかったり、逆に急激な触媒性能の低下を引き起す原因となっていた。

【0006】本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、低温 (200~400℃) での活性を高めるべくパラジウムを用いた場合において、高温耐久後の触媒活性が低下することを抑制し、優れた触媒性能を持つ排気ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

【0007】

【発明の開示】上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

【0008】すなわち、本願発明によれば、耐熱性無機酸化物と、パラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物と、パラジウムが排気ガス中に含まれる炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩とを含むこと特徴とする、排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0009】上記排気ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウムが含まれているので、低温排気ガス、特に  $\text{HC}$  を良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖気されていない段階において排出される  $\text{HC}$  などの排気ガスを十分に浄化することができる。また、パラジウムが排気ガス中に含まれる  $\text{HC}$  などの炭化水素類によって被毒されるのを抑制する硫酸塩が添加されているので、 $\text{NO}_x$  浄化率が低下してしまうことが回避されている。加えて、硫酸塩は、排気ガス中で熱的に安定であり、1000℃では熱分解してしまうこともないので、他の触媒成分と複合酸化物を形成して上記排気ガス浄化用触媒の性能が劣化してしまうこともない。

【0010】また、パラジウムをセリウム系複合酸化物に担持させれば、この酸化物が有する酸素ストレージ能

により、パラジウムが触媒活性が高活性なPdOになるとともに、パラジウムの粒成長が抑制されて触媒活性の低下を抑制することができる。このため、パラジウム担持させたセリウム系複合酸化物を含む排気ガス浄化用触媒では、COの浄化率とNO<sub>x</sub>の浄化率が一致する、いわゆるCO-NO<sub>x</sub>クロス点浄化率が高いといった利点を得られる。

【0011】炭化水素類による被毒を抑制する硫酸塩としては、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、イットリウム(Y)、およびランタン(La)の硫酸塩が挙げられ、これらの硫酸塩からなる群から少なくとも1つを選択するのが好ましい。たとえば硫酸バリウムは、1200℃程度において熱分解されるので、上記排気ガス浄化用触媒がマニパータ位置に搭載された場合に上記排気ガス浄化用触媒が達する温度、たとえば1000℃程度では熱分解されず、上記排気ガス浄化用触媒を劣化させることなく、上記貴金属が被毒されてしまうことが回避されている。

【0012】上記耐熱性無機酸化物としては、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウムと他の酸化物との複合酸化物、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、チタニア(TiO<sub>2</sub>)、マグネシア(MgO)などが用いることができる。

【0013】上記耐熱性無機酸化物には、排気ガス浄化用触媒としての高温における触媒活性を高めるべく、少なくともその一部に貴金属、たとえばロジウム(Rh)やプラチナ(Pt)を担持させるのが好ましい。パラジウムに加えて、プラチナおよび/またはロジウムを使用する場合に、これらの貴金属を耐熱性無機酸化物に担持させるのは、プラチナとロジウムとは、相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金化しやすいために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることが好ましくないからである。さらには、プラチナおよび/またはロジウムを酸化ジルコニウムなどの耐熱性無機酸化物に担持させた場合には、これらの貴金属が高温で粒成長してしまうことを抑制することができるからである。

【0014】上記セリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むものなどが挙げられる。すなわち、Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>またはCe<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>y</sub>R<sub>y</sub>O<sub>3</sub>で定義されるものが挙げられ、この場合、いずれか一方の複合酸化物を用いても、また双方とも用いてもよい。なお、Rとしては、たとえばセリウム以外の希土類元素が挙げられ、好ましくはイットリウム(Y)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、イッテルビウム(Yb)からなる群より少なくとも1つが選択され、0.2 ≤ a ≤ 0.9、0.2 ≤ x + y ≤ 0.9、0.15 ≤ x ≤ 0.7、0.05 ≤ y ≤

0.2とされる。また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。ここで、Rを含む複合酸化物においては、酸素の原子割合が「O<sub>oxide</sub>」と記載されているが、これはRの酸化数がCeやZrの酸化数と一致しない場合を考慮したものであり、その原子割合はRの酸化数やCeおよびZrの原子割合によって決定される。

【0015】酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物は、公知の方法(共沈法やアルコキシド法)により所望の組成に調整することができる。たとえば、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニウム、並びに必要に応じてセリウム以外の希土類元素を含む塩の溶液を調整して、この溶液にアルカリ性水溶液、あるいは有機酸を加え、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理するか、あるいは、セリウム、ジルコニウム、必要に応じて希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調整し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより行われる。

【0016】ここで用いるジルコニウム源としては、一般の工業的用途に用いられる1~3重量%のハフニウムを含んだものでよく、本願発明では便宜上、ハフニウム含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。

【0017】この場合、用いる塩としては、セリウム、ジルコニウムのオキシ塩酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩などの無機塩の他、オキシ酢酸塩などの有機塩を使用することができる。また、セリウム以外の希土類元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を用いることができる。さらに、アルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液などが用いられ、有機酸としては、シュウ酸、クエン酸などが用いられる。

【0018】また、混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、セリウム、ジルコニウム、および希土類元素のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが用いられる。

【0019】さらに、得られた共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理するに際しては、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約50~200℃で約1~48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350~1000℃、好ましくは400~700℃で約1~12時間焼成することにより行う。

【0020】焼成後に得られたセリウム系酸化物にパラジウムを担持させるには、パラジウムを含む塩の溶液を調整して、これをセリウム系酸化物を含浸させた後に熱

処理すればよい。パラジウム塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸塩溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、パラジウム塩の溶液は、約1～20重量%のパラジウム塩を含み、含浸後の熱処理は、好ましくは約50～200℃で約1～48時間、さらに約350～1000℃、好ましくは400～700℃で約1～12時間成することにより行う。同様に、耐熱性無機酸化物にプラチナおよび／またはロジウムを担持させる場合には、プラチナおよび／またはロジウムを含む塩の溶液を調整して、この溶液に耐熱性無機酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。

【0021】また、上記排気ガス浄化用触媒に硫酸塩を共存させる方法としては、上記排気ガス浄化用触媒によって、たとえばセラミックハニカム担体などの支持担体を被覆する際に添加する方法が挙げられる。具体的には、上記排気ガス浄化用触媒（セリウム系複合酸化物、ジルコニアおよびアルミナなどの無機酸化物）と硫酸塩とを混合して蒸留水を加えてスラリー状とし、このスラリーに上記支持担体を漬け込んだ後に引き上げ、電気炉にて乾燥させることにより行われる。

【0022】本願発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によって、より明らかとなる。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】次に、本願発明の実施例を比較例とともに説明する。

#### 【0024】

【実施例1】セリウム系複合酸化物 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.45}$ ) にパラジウム元素に換算して2.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(ア)の粉末を得た。一方、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) に白金元素に換算して1.9重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニア(イ)の粉末を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.8g、セリウム系複合酸化物75g、白金1.0g、ロジウム0.5g、ジルコニア50g、アルミナ130g、およびバリウム元素0.1molが付着されている。

#### 【0025】

【実施例2】セリウム系複合酸化物 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}$

$0.375\text{Y}_{0.125}\text{O}_{1.45}$ ) にパラジウム元素に換算して

8.5重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム7.0g、セリウム系複合酸化物75g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

#### 【0026】

【実施例3】セリウム系複合酸化物 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ ) にパラジウム元素に換算して6.7重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(ア)の粉末を得た。一方、活性アルミナに白金元素に換算して0.3重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.3重量%となるように硝酸ロジウム水溶液をそれぞれ含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持された活性アルミナ(イ)の粉末を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム3.6g、セリウム系複合酸化物50g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

#### 【0027】

【実施例4】セリウム系複合酸化物 ( $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.45}$ ) にパラジウム元素に換算して4.8重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(ア)の粉末を得た。(ア)とは別のセリウム系複合酸化物 ( $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.45}$ ) に、白金元素に換算して1.2重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.2重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(イ)の粉末を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、硫酸バリウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス

ス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム2.0g、セリウム系複合酸化物80g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ170g、およびバリウム元素0.15molが付着されている。

#### 【0028】

【実施例5】セリウム系複合酸化物( $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.45}$ )にパラジウム元素に換算して9.6重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(ア)の粉末を得た。一方、ジルコニウム系酸化物( $\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.11}\text{O}_2$ )に、ロジウム元素に換算して1.6重量%となるように硝酸ロジウムを含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってロジウムが担持されたジルコニウム系酸化物(イ)の粉末を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、硫酸カルシウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム8.0g、セリウム系複合酸化物75g、ロジウム0.8g、アルミナ100g、ジルコニウム系酸化物50g、およびカルシウム元素0.3molが付着されている。

#### 【0029】

【実施例6】セリウム系複合酸化物( $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.45}$ )にパラジウム元素に換算して5.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、硫酸ストロンチウム、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって本実施例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム4.0g、セリウム系複合酸化物75g、アルミナ180g、およびストロンチウム元素0.2molが付着されている。

#### 【0030】

【比較例A】セリウム系複合酸化物( $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.45}$ )にパラジウム元素に換算して2.3重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物(ア)の粉末を得た。一方、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )に白金元素

に換算して1.9重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたジルコニア(イ)の粉末を得た。このようにして得られた粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。さらに、この触媒に酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム1.8g、セリウム系複合酸化物75g、白金1.0g、ロジウム0.5g、ジルコニア50g、アルミナ130g、およびバリウム元素0.1molが付着されている。

#### 【0031】

【比較例B】セリア( $\text{CeO}_2$ )、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、硝酸パラジウム水溶液を含浸し、乾燥させた後に600℃で3時間焼成し、さらに、酢酸バリウム水溶液を含浸して乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム7.0g、セリア75g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

#### 【0032】

【比較例C】活性アルミナに、パラジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたパラジウムが担持された活性アルミナの粉末を得た。この粉末、セリウム系複合酸化物( $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ )、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉砕して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて酢酸バリウムを担持させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成した。この触媒に、ジニトロジアンミン白金溶液を含浸して乾燥させ600℃で3時間焼成し、さらに、硝酸ロジウム水溶液を含浸して乾燥させ600℃で3時間焼成することによって本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム3.6g、セリウム系複合酸化物50g、白金0.5g、ロジウム0.5g、アルミナ180g、およびバリウム元素0.2molが付着されている。

#### 【0033】

【比較例D】ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )にパラジウム元素

に換算して5.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたジルコニアの粉末を得た。この粉末、セリア( $\text{CeO}_2$ )、活性アルミナ、アルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーをモノリス担体に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成して本比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、パラジウム4.0g、セリア75g、アルミナ105g、およびジルコニア75gが付着されている。

#### 【0034】

【各触媒の性能評価】以上に説明した実施例1～6、および比較例A～Dに係る排気ガス浄化用触媒について、耐久試験を行なった後に、排気ガスの浄化性能について評価した。

【0035】〔耐久試験〕排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク

(4気筒)に上記ようにして形成された排気ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(60秒)とし、このサイクルを3000回繰り返して計50時間行なった。図1に示すように、0～40秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比( $A/F=14.6$ )、すなわちストイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排気ガス浄化用触媒の内部温度が850℃近辺となるように設定し、40～44秒の間はフィードバックをオープンにするとともに、燃料を過剰に噴射して燃料リッチな状態( $A/F=11.7$ )の混合気をエンジンに供給した。また、44秒～56秒の間は、引き続いてフィードバックをオープンにして燃料を過剰に供給したまま上記排気ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排気ガス浄化用触媒(ハニカム担体)内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの最高温度は1050℃であった。過剰燃料と二次空気が供給される44秒～56秒の間は、空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態( $A/F=14.8$ )とされている。最後の56秒～60秒の間は、空気が供給され続けてリーン状態( $A/F=18.0$ )に制御されている。なお、上記排気ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。

【0036】〔排気ガスの浄化性能の評価〕(炭化水素50%浄化温度の測定)エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排気\*

\*ガスの温度を30℃/minの割合で上昇させつつ上記排気ガス浄化用触媒に供給して、上記排気ガス浄化触媒によって排気ガス中の炭化水素が50%浄化されるときに温度をそれぞれ測定した。この測定は、排気ガスの空間速度(SV)が8000/hの場合のそれぞれについて行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は $14.6 \pm 0.2$ である。

【0037】(50%浄化ウインドウ幅の測定)混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれるCOおよび $\text{NO}_x$ が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、COおよび $\text{NO}_x$ の双方ともに50%以上浄化できるA/F値の幅を50%浄化ウインドウ幅とした。この50%浄化ウインドウ幅は、排気ガス浄化用触媒が一定の性能を発揮できる供給混合気状態の範囲の広さを表す指標である。たとえば、エンジンに供給される混合気のA/F値が14.5以上のときにCO浄化率が50%であり、A/F値が15.5以下のときに $\text{NO}_x$ 浄化率が50%以上である場合には、混合気のA/F値が14.5～15.5の範囲においてCOおよび $\text{NO}_x$ の双方とも50%以上浄化することができ、この場合には、50%浄化ウインドウ幅は1(A/F)となる。

【0038】(CO- $\text{NO}_x$ クロス点浄化率の測定)混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排気ガス中に含まれるCOおよび $\text{NO}_x$ が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率をCO- $\text{NO}_x$ クロス点浄化率として測定した。なお、この測定は、エンジンを自動車に実際に搭載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行った。また、上記排気ガス浄化用触媒に供給される排気ガスの温度は400℃であり、その空間速度SVは8000/hである。そして、エンジンに供給される混合気のA/F値は、フィードバック制御によって上記した混合気のA/F値 $\pm 1.0$ とされている。

【0039】〔排気ガスの浄化性能の評価結果〕各排気ガス浄化用触媒の構成を表1に、各触媒の浄化性能を評価した結果を表2に示す。

#### 【0040】

##### 【表1】

	アルカリ土類の担持塩	アルカリ土類の担持量 (mol/L-触媒)	パラジウムの担持量 (g/L-触媒)	パラジウムの担持剤	セリウム複合酸化物の組成	セリウム複合酸化物の担持量 (g/L-触媒)	白金の担持量 (Pt-Rh/g-触媒)	白金の担持剤	パラジウムの担持量 (g/L-触媒)	ジルコニアの担持量 (g/L-触媒)
実施例 1	硫酸バリウム	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}Oxide$	75	1.0-0.5	ジルコニア $ZrO_2$	130	50
実施例 2	硫酸バリウム	0.2	7.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.5}Zr_{0.35}Y_{0.15}Oxide$	75	なし	なし	180	なし
実施例 3	硫酸バリウム	0.2	3.6	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	50	0.5-0.5	アルミナ	180	なし
実施例 4	硫酸バリウム	0.15	2.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.65}Zr_{0.3}Y_{0.05}Oxide$	80	0.5-0.5	セリウム複合酸化物	170	なし
実施例 5	硫酸カルシウム	0.3	8.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}Oxide$	75	0-0.8	ジルコニア $Zr_{0.89}Ce_{0.11}O_2$	100	50
実施例 6	硫酸ストロンチウム	0.2	4.0	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}Oxide$	75	なし	なし	180	なし
比較例 A	酢酸バリウム	0.1	1.8	セリウム複合酸化物	$Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}Oxide$	75	1.0-0.5	ジルコニア	130	50
比較例 B	酢酸バリウム	0.3	7.0	含浸	$CeO_2$	75	なし	なし	180	なし
比較例 C	酢酸バリウム	0.2	3.6	アルミナ	$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	50	0.5-0.5	含浸	180	なし
比較例 D	なし	なし	4.0	ジルコニア	$CeO_2$	75	なし	ジルコニア	105	75

【0041】

【表2】

	炭化水素 50% 浄化 温度 (°C)	50% 浄化 ウィンドウ幅 (A/F)	CO-NO <sub>x</sub> クロス点 浄化率 (%)
実施例1	320	1.3	93
実施例2	310	0.9	92
実施例3	312	1.0	91
実施例4	319	1.2	94
実施例5	302	1.1	92
実施例6	323	0.8	90
比較例A	336	1.1	84
比較例B	365	0.4	74
比較例C	335	0.6	81
比較例D	360	0.4	72

【0042】

【発明の効果】表2から明らかなように、本願発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウムをセリウム系複合酸化物に選択的に固定担持することにより、パラジウムの劣\*

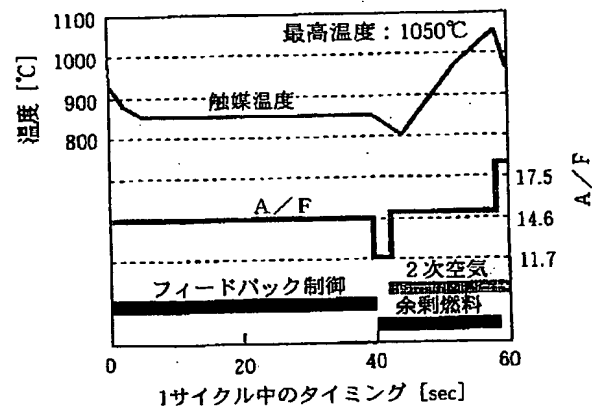
\*化を抑制し、良好なウインドウをもっている。さらに、硫酸塩を添加することによって、高温耐久後も複合酸化物などの生成物により触媒が劣化することを抑制し、パラジウムのHC吸着被毒を抑制し、良好な触媒性能を維持できた。振幅の大きな条件下 (A/F値が大きく変動する条件下) でのCO-NO<sub>x</sub>クロス点浄化率が良好なことで代表されるように、本願発明の排気ガス浄化用触媒の触媒性能が良好であることが証明された。また、エンジン始動直後に、より早く排気ガスの浄化を始める低温活性も良好であることが確認された。

【0043】このように、本願発明に係る排気ガス浄化用触媒は、高温域 (1000°C前後) の過酷条件下に曝された後においても高い触媒活性を維持しているとともに、低温域 (200~400°C) においても高い触媒性能を発揮することができる。すなわち、本願発明によれば、エンジン始動直後から排気ガスを良好に浄化できるとともに、マニフールド位置に搭載しても高い浄化性能を維持することができる排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の耐久試験条件を説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 裕久  
 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
 ター内

(72)発明者 松浦 慎次  
 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
 ラー工業株式会社内  
 (72)発明者 佐藤 容規  
 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
 ラー工業株式会社内